第 29 卷　第 5 期　材 料 研 究 学 报　Vol. 29 No. 5
2015 年 5 月　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　May 2015

烧结条件对强磁场中成型氮化硅织构化的影响*

杨治刚[1]　余建波[1]　李传军[1]　邓　康[1]　任忠鸣[1]　钟云波[1]　王秋良[2]
戴银明[2]　王　晖[2]

1. 上海大学 上海市现代冶金和材料制备重点实验室 上海 200072
2. 中国科学院电工研究所 北京 100190

摘 要 采用凝胶注模成型方法在6T纵向强磁场中制备氮化硅陶瓷素坯, 经磁场外无压烧结制备出a轴或b轴取向的织构化氮化硅陶瓷, 研究了烧结温度和保温时间对氮化硅陶瓷织构化形成的影响规律。结果表明: 在本文的烧结条件下α-Si_3N_4全部转变为β-Si_3N_4。烧结温度的提高促进了氮化硅陶瓷织构化的提高, 从1700℃的0.40增加到1800℃的0.76。烧结温度为1750℃时, 烧结时间的延长对织构度的发展几乎没有影响。

关键词 无机非金属材料, 氮化硅, 织构化, 凝胶注模成型, 强磁场

分类号 TB321　　文章编号　1005-3093(2015)05-0371-06

Effect of Sintering Conditions on Texture Formation of Si_3N_4 Ceramic Shaped up in a Strong Magnetic Field

YANG Zhigang[1]　YU Jianbo[1]　LI Chuanjun[1]　DENG Kang[1]　REN Zhongming[1**]
ZHONG Yunbo[1]　WANG Qiuliang[2]　DAI Yinming[2]　WANG Hui[2]

1. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Materials Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China

2. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 50902140＆50872142/E0207.

Manuscript received July 25, 2014; in revised form December 23, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)56331102, E-mail: zmren@mail.shu.edu.cn

ABSTRACT Si_3N_4 ceramics with preferential texture along a or b axis were shaped up by gel-casting in a magnetic field of 6T and then pressureless sintered. Effect of the sintering temperature and time on the texture formation of the Si_3N_4 ceramics was investigated. It was found that the phase transformation of α to β was completed for the Si_3N_4 ceramics prepared by the present process. With the increasing sintering temperature the texture formation of Si_3N_4 ceramics may be enhanced, i.e. of which the degree of texture increased from 0.40 at 1700℃ to 0.76 at 1800℃. The extension of sintering time at 1750℃ had few effect on texture development of Si_3N_4 ceramics.

KEY WORDS inorganic nonmetallic materials, silicon nitride, texture, gel-casting, strong magnetic field

织构化的氮化硅陶瓷具有优异的各向异性性能, 在很多领域得到了大量应用[1-3]。磁场取向技术是制备织构化陶瓷材料的方法之一, 近年来得到了广泛的研究[4-6]。特别是对非立方晶体结构的抗磁性陶瓷材料, 例如氧化铝[7], 二氧化钛[8], 氧化锌[9]等陶瓷的织构化研究, 是研究的热点之一。在强磁场条件下悬浮在液相溶剂中的陶瓷颗粒受到各向异性磁化能的作用, 陶瓷颗粒会旋转到一定的方向以使系统稳定[10]。在强磁场中制备织构化的氮化硅陶瓷, 需要结合胶态成型方法。S.Q. Li等[11, 12]和X.W. Zhu等[13, 14]在强磁场中用注浆成型的方法制备出素坯, 通过磁场外烧结获得织构化的氮化硅陶瓷。但是注浆成型工艺需要通过多孔的石膏或氧化铝模具产生的毛细管力, 从模具内壁吸附浆料中的液态溶剂从而沿模壁形成固化的素坯。这个过程的时间很长, 且制备出的样品中晶粒分布不均匀, 导致梯度织构的形成。特别是大尺寸和复杂形状样品的成型, 有

* 国家自然科学基金50902140和50872142/E0207资助项目。
2014年7月25日收到初稿; 2014年12月23日收到修改稿。
本文联系人: 任忠鸣

一定的难度。凝胶柱模成型方法是一种近净尺寸陶瓷成型方法，具有成型周期短，素坯强度高，易制备高质量和复杂形状及厚壁陶瓷部件等优点[15]，可克服注浆成型产生的问题。

在磁场中成型陶瓷素坯后，需要在磁场外环境下进行烧结，达到致密化和微结构的发展，获得所需要性能的陶瓷部件。在烧结过程中，发生织构化的微结构演变。本文利用磁取向技术结合无压烧结制备织构化的氮化硅陶瓷材料，研究烧结温度和烧结时间对氮化硅陶瓷织构化发展的影响。

1 实验方法

1.1 实验用原料

α-Si_3N_4粉末的平均粒径约为0.5 μm; 以β-Si_3N_4粉末作为籽晶颗粒，平均粒径约为0.8 μm; 以氧化钇和二氧化硅作为复合烧结助剂。凝胶体系: 丙烯酰胺作为单体，二甲基双丙烯酰胺作为交联剂，过硫酸铵作为引发剂，N, N, N, N-四甲基乙二胺作为催化剂，25%(质量分数，下同)四甲基氢氧化铵溶液作为分散剂，去离子水作为溶剂，用5%HCl溶液和5% NaOH溶液调节浆料的pH值。

1.2 样品的制备

将单体、交联剂、去离子水按照质量比14∶0.7∶100配成单体预混液，添加1%的四甲基氢氧化钠分散剂到预混液中，搅拌均匀后将适量的氮化硅粉末(添加9%的β-氮化硅颗粒)、复合烧结助剂粉末和预混液混合，制备成固相体积分数为30%的氮化硅陶瓷浆料。将其球磨6 h后用HCl溶液和NaOH溶液调节浆料的pH为11.5左右，再对浆料进行10 min真空处理。

在浆料中加入适量的引发剂和催化剂，混合均匀后放置到6T的纵向磁场中(图1)。通过控制引发剂和催化剂的添加量，在磁场中的聚合时间大约为15 min。凝胶聚合完成后，对样品进行干燥处理，在600℃空气气氛中进行脱脂处理2 h，然后在0.1 MPa的N_2气氛保护下进行埋粉烧结，粉末床是纯氮化硼粉末。烧结温度分别为1700、1750、1800℃，保温时间为2 h; 在1750℃分别烧结4 h、6 h。

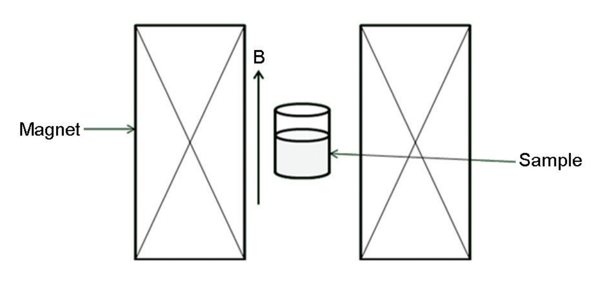


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

将制备出的样品沿平行于磁场和垂直于磁场的方向进行切割，对表面进行抛光处理。

1.3 样品的表征

用D/MAX-2550型X射线衍射仪对样品的顶面(与磁场垂直的表面)和侧面(与磁场平行的表面)进行物相和取向分析，采用Lotgering取向因子进行织构度评价，公式为[16]

$$f=\frac{P-P_0}{1-P_0} \tag{1}$$

对于a, b-axis取向，公式为

$$P \text{ or } P_0=\frac{\sum I_{(hk0)}}{\sum I_{(hkl)}} \tag{2}$$

其中$I_{(hk0)}$为垂直于磁场的平面内所有(hk0)峰的总和，$I_{(hkl)}$为垂直于磁场平面内所有的(hkl)峰的总和，衍射角度范围为10°到70°。P是从所制备的样品中计算的，P_0是从β-氮化硅的标准PDF卡片中计算的。f=0表明没有取向形成; f=1表明完全取向形成。用JSM-6700F型场发射扫描电镜进行断口形貌观察。利用Archimedes原理，采用水煮法测试烧结体的密度。在型号为WDW-300的万能试验机上用三点弯曲法测定试样的室温抗弯强度，跨距20 mm，加载速率0.5 mm/min。以上数据均为三个样品的平均值。

2 结果和讨论

2.1 磁场对晶粒取向的影响

图2给出了在0T和6T磁场中成型的样品在1750℃烧结2 h后的XRD图谱。图2中没有检测到α-Si_3N_4相，说明在此温度条件下α相全部转变为β相。在0T磁场下成型的样品，其顶面和侧面内的衍射峰没有区别，表明Si_3N_4晶粒没有发生取向。在6T

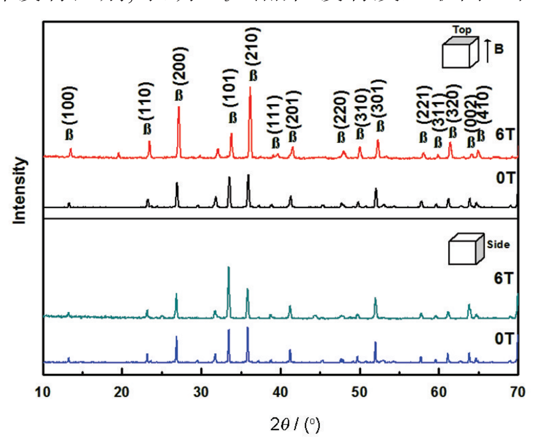


图2 在1750℃烧结样品的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of the samples prepared at 1750℃

磁场下成型后, 样品的顶面和侧面内衍射峰强度发生了明显的不同, 顶面内的(210)和(200)衍射峰是最强的, 相反侧面内的(101)衍射峰最强, 表明 Si_3N_4 晶粒明显地发生了取向, 且 Si_3N_4 晶粒的a轴或b轴是趋向于沿着磁场的方向排列。

根据磁化能公式[4]

$$U=-\frac{\chi}{2\mu_0(1+N\chi)}B^2 \tag{3}$$

从能量角度分析磁场使晶体取向的原理。其中 N 是退磁因子, χ 是磁化率, B 是外加磁感应强度, μ_0 是真空磁导率。晶粒受到力矩的作用转到一稳定的方向, 直到所受的磁化能最低。氮化硅的晶体结构属于六方晶系, 具有磁各向异性特性, 不同方向的磁化率不同, 磁化能也不同。对于氮化硅晶体, 由于其c轴磁化率小于a轴或b轴的磁化率, 即 $\chi_c<\chi_{a,b}$, 则有 $U_c>U_{a,b}$, 其晶体的a轴或b轴易于在平行于磁场的方向取向, 也就是其c轴在垂直于磁场方向的平面内随机排列[13]。

2.2 烧结温度对织构化影响

图3给出了在6T磁场中成型, 在不同的烧结温度下保温2 h获得的样品的XRD图谱。从图3可见, 在所研究的烧结温度范围内 α 相已经全部转变为 β 相。在烧结后氮化硅样品的顶面内, 随着烧结温度从1700℃增加到1800℃其(210)衍射峰的强度相对于(101)衍射峰的强度逐渐增大。图4进一步展示在不同烧结温度下保温两小时的氮化硅样品的取向因子。在1700℃获得的取向因子为0.40, 随着烧结温度增大到1800 ℃取向因子达到0.76, 结合图3的结果表明, 烧结温度的提高能促进氮化硅陶瓷织构化的形成。图5给出了不同烧结温度获得的样品垂直于磁场方向的断面的形貌, 可见各个样品的显微结构是由长柱状 β-Si_3N_4 组成。在1700℃烧结的样品断面内, 样品的取向度不是很高, 仅仅是0.40, 所以大量的呈现出六方断口的晶粒存在。随着烧结温度的提高断面内呈现六方断口的晶粒数量逐渐减小, 更多晶粒的长轴趋向于在平面内排列。由于 β-Si_3N_4 晶粒的长轴方向是其c轴方向, 使更多晶粒的c轴趋向于在垂直于磁场的平面内排列。因此得到了a轴或b轴取向的氮化硅陶瓷微结构即平面取向结构, 从微结构的演变可推断烧结温度的升高促进了织构化的发展。同时从断面可以看到, 随烧结温度的提高样品内晶粒的尺寸即直径逐渐增大。

根据之前的研究结果[17], 使用初始原料 β-Si_3N_4 粉末, 在6T的纵向磁场中获得了织构度较高的氮化硅陶瓷, 特别是在素坯成型阶段就获得高织构化的

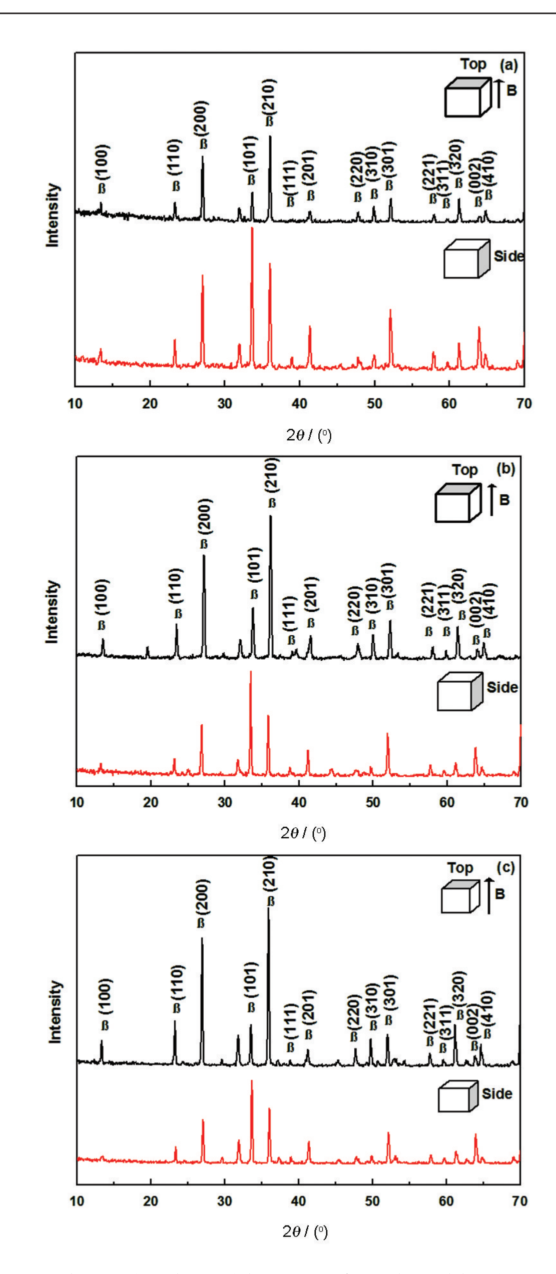


图3　在6T磁场中成型在不同温度烧结2 h样品的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of the samples prepared by gel-casting in 6T and subsequent sintering at 1700℃ (a), 1750℃ (b), 1800℃ (c) for 2 h

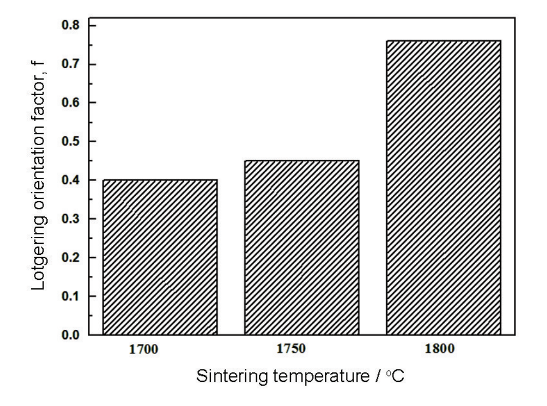


图4 在不同温度烧结2 h样品的取向因子

Fig.4 Lotgering factor of the samples obtained at different temperatures for 2 h

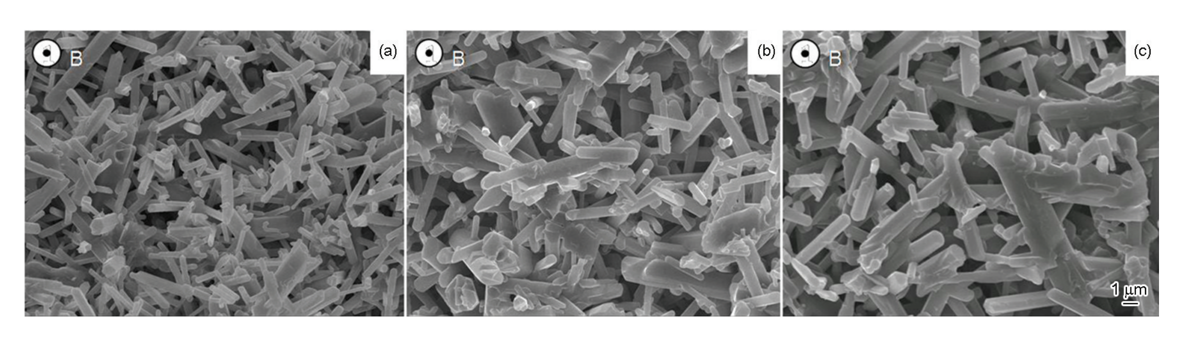


图5 在不同温度烧结2 h样品的断口形貌(垂直于磁场方向的断面)

Fig.5 Fracture morphology of the samples obtained at different temperatures for 2 h (fracture surface perpendicular to the magnetic field) (a) 1700℃ (b) 1750℃ (c) 1800℃

氮化硅素坯, 说明β-Si_3N_4颗粒易于在6T的磁场条件下形成取向。在氮化硅陶瓷的研究中, 采用α-Si_3N_4粉末, 添加β-Si_3N_4籽晶可制备出高性能的氮化硅陶瓷。采用这种原料体系, 在烧结过程中会经历颗粒的重排, 溶解-淀析和晶粒长大过程。在溶解-淀析过程中会发生$\alpha\rightarrow\beta$相的转变, 同时伴随着晶粒的生长[18]。在α-Si_3N_4粉末中添加的9wt%β-Si_3N_4的籽晶颗粒, β-Si_3N_4作为晶核促进相的转变和晶粒的增长, β-Si_3N_4晶粒的取向一定程度上决定最终烧结体的取向。如果在素坯阶段通过添加籽晶颗粒获得较高取向的β-Si_3N_4晶核, 在烧结过程中这些取向的β-Si_3N_4晶粒作为晶核优先通过溶解-淀析机制进行各向异性晶粒生长, 在相转变完成后再通过奥斯瓦尔德熟化效应继续生长, 促进氮化硅陶瓷织构化的发展, 获得高取向的氮化硅陶瓷。此外, 采用初始原料为β-Si_3N_4制备的氮化硅陶瓷, 其微观形貌由近似球形和短柱状的氮化硅晶粒组成[19]。而采用α-Si_3N_4粉末和添加β-Si_3N_4为原材料, 在烧结过程中经历相转变过程, 可得到如图5中所示的长柱状晶粒组成的氮化硅陶瓷微观形貌。

但是在本实验中, 根据图2和图3, 得到这种转变过程在所研究的烧结温度范围内已经完成。因此烧结温度对织构化的提高主要通过晶粒生长起作用, 而且完全是β-Si_3N_4晶粒之间的生长过程。氮化硅陶瓷是通过液相烧结机制进行烧结的, 烧结温度的提高有利于玻璃相的增多以及其粘度的降低, 加快未取向β-Si_3N_4小颗粒的溶解、液相中的传质及在已发生取向的晶粒表面的沉积过程[20]。这些未取向的小β-Si_3N_4颗粒可能是在相转变过程中从液相局部饱和溶液中析出, 在随后的烧结过程中来不及长大形成的。因此, 未取向的小颗粒消耗, 取向的大颗粒继续生长促进了氮化硅陶瓷织构化的发展。

图6给出了不同烧结温度下保温2 h获得的样品的相对密度。从图6可以看出, 随着烧结温度从1700℃提高到1750℃密度略微有所增加, 随着温度

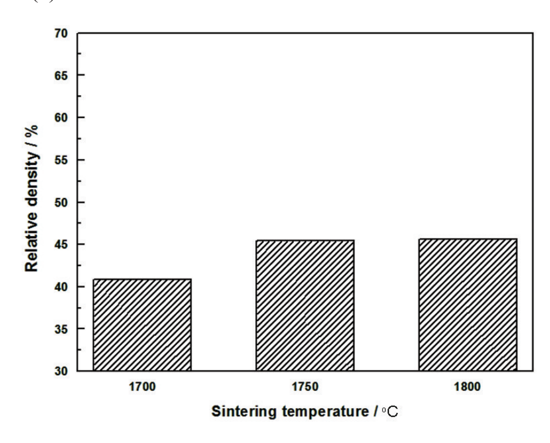


图6 在不同温度烧结2 h样品的相对密度

Fig.6 Relative density of the samples obtained at different temperatures for 2 h

提高到1800℃样品的密度没有明显地继续增大。其原因是, 在烧结后期大尺寸异常晶粒的形成阻碍其致密化的进行。由于所得到的样品的烧结密度比较低, 且在1700℃和1800℃烧结的样品密度相差较小, 从图5不能明显地看到密度的差异。样品形成取向的过程仅仅是颗粒的定向排列, 对致密化程度没有影响, 在两个温度下取向因子可以相差近一倍。从宏观分析(图4)可以明显看到, 随着温度的提高取向度也随着增大。在微观分析中, 在图5中垂直于磁场方向平面内晶粒取向没有明显区别: 一是由于所制备的是多孔的织构化陶瓷材料, 孔隙率较高, 采用断口形貌来观察分析微结构; 二是由于在现有条件下, 完全取向的氮化硅没有获得, 造成氮化硅晶粒的c轴即长轴是趋向于在垂直于磁场的平面内排列, 部分长柱状晶粒会与这个平面形成不同大小的夹角, 发生断裂后会出现不同尺寸的断口或较多的断口, 观察不到明显的区别。

图7给出了不同烧结温度下获得的织构化样品的室温抗弯强度。从图7可见, 随着烧结温度的提高样品不同受力面上的抗弯强度是增加的。同时, 与磁场方向垂直的平面内的强度要略高于与磁场方向平行的平面内的强度。与之前采用初始原料β-

Si_3N_4制备的氮化硅陶瓷的研究[17]比较, 两种原材料体系所获得的织构化氮化硅陶瓷都体现出各向异性的抗弯强度性能, 而在不同温度下抗弯强度并没有特别大的差别。

2.3 保温时间对织构化的影响

图8给出了6T磁场中成型的样品, 在1750℃下烧结不同时间的XRD衍射图谱。从图8可以看出, 随着烧结时间从开始的2 h延长到6 h烧结后的样品顶面内所有的(hkl)衍射峰相对比几乎没有明显的变化, 而且这些样品的取向因子也是变化不大, 基本维持在0.48左右, 如图9所示。这些结果说明, 在所研究的烧结时间范围内烧结时间的延长对氮化硅陶瓷a轴或b轴取向的发展影响很小。

从图8还可见, 在织构化氮化硅陶瓷烧结过程中, 达到1750℃的烧结温度后相的转变也已经完成。而且在这个保温过程中传质过程是一定的, 在保温达到2 h过程中较小的未取向颗粒也长大了。随着时间继续延长, 这些长大的颗粒表现出与已发生取向的大颗粒同样的烧结活性。另一方面, 可能是较大长柱状β-Si_3N_4颗粒之间的相互衔接限制了氮化硅晶粒的进一步长大[21]。由此可见, 在研究的范围内烧结时间的延长对氮化硅陶瓷的织构度发展的影响较小。

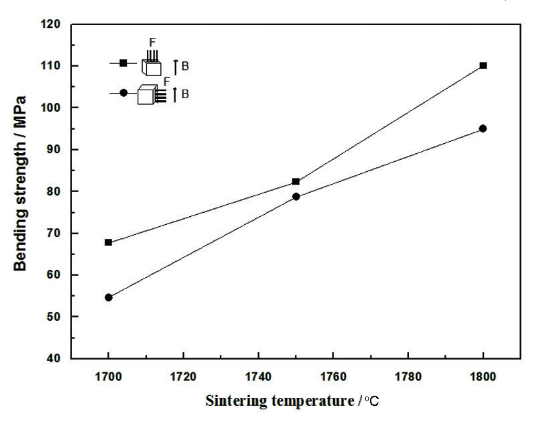


图7 在不同温度烧结2 h的织构化样品的抗弯强度

Fig.7 Bending strength of the samples obtained at different temperatures for 2 h

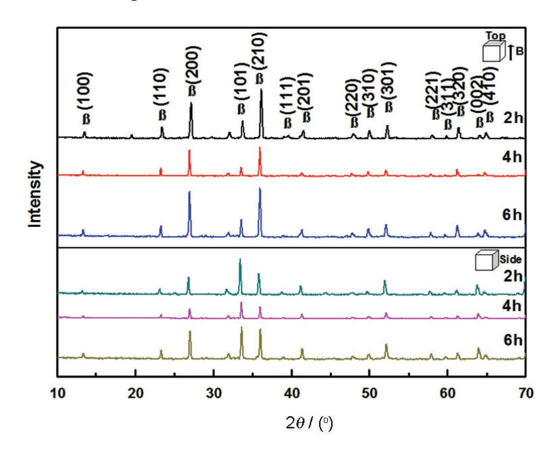


图8 在6T磁场中成型在1750℃烧结不同时间样品的XRD图谱

Fig.8 XRD patterns of the samples prepared by casting in 6T and sintering at 1750℃ for different time

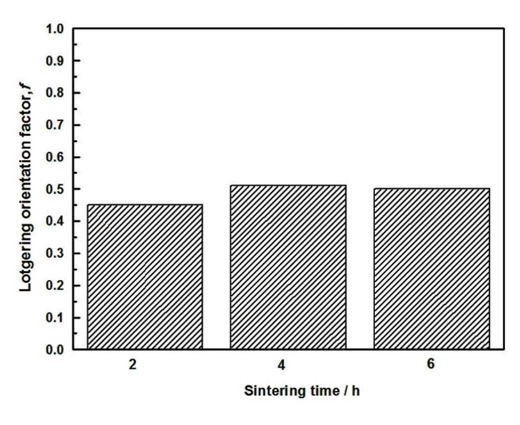


图9 在6T磁场中成型在1750℃烧结不同时间样品的取向因子

Fig.9 Lotgering factor of the samples obtained by casting in 6T and sintering at 1750℃ for different time

3 结　论

1. 采用添加9%的β-Si_3N_4籽晶的α-Si_3N_4粉末作为原材料, 在6T纵向静磁场中用凝胶注模方法制备素坯, 再经过无压烧结可制备出a轴或b轴取向的氮化硅陶瓷。

2. 烧结温度的提高有利于氮化硅陶瓷织构度的增加, 主要是通过促进晶粒生长实现。在1700℃烧结的氮化硅陶瓷的织构度为0.40, 在1800℃烧结的氮化硅陶瓷的织构度达到0.76。烧结后的织构化样品具有各向异性抗弯强度性能。

3. 保温时间从2 h延长到6 h对氮化硅陶瓷织构度的影响很小, 在1750℃烧结后其织构度保持在0.45左右。

参 考 文 献

1 N. Konedo, Y. Suzuki, T. Ohji, Superplastic sinter-forging of silicon nitride with anisotropic microstructure formation, J. Am. Ceram. Soc., **82**(4), 1067(1999)

2 M. Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Tribological properties of unidirectionally aligned silicon nitride. J. Am. Ceram. Soc., **84**(11), 2579(2001)

3 Y. P. Zeng, J. F. Yang, N. Kondo, T. Ohji, H. Kita, S. Kanzaki, Fracture energies of tape -cast silicon nitride with beta-Si_3N_4 seed addition, J. Am. Ceram. Soc., **88**(6), 1622(2005)

4 H. Morikawa, K. Sassa, S. Asai, Control of precipitating phase alignment and crystal orientation by imposition of a high magnetic field, Mater. Trans., JIM, **39**(8), 814(1998)

5 H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, M. Hozumi, T. Saito, Y. Sakka, Analysis of abnormal grain growth of oriented $LiCoO_2$ prepared by slip casting in a strong magnetic field, J. Euro. Ceram. Soc., **33**(15), 3059(2013)

6 H. B. Zhang, C. F. Hu, K. Sato, S. Grasso, M. Estili, S. Q. Guo, K. Morita, H. Yoshida, T. Nishimura, T.S. Suzuki, M.W. Barsoum, B. N. Kim, Y. Sakka, Tailoring Ti_3AlC_2 ceramic with high anisotropic physical and mechanical properties, J. Euro. Ceram. Soc., **35**(1), 393(2015)

7 T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Control of texture in alumina by colloidal processing in a strong magnetic field, Sci. Technol. Adv. Mat., **7**(4), 356(2006)

8 T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, Fabrication of c-axis oriented zinc oxide by electrophoretic deposition in a rotating magnetic field, J. Euro. Ceram. Soc., **30**(7), 1975(2004)

9 S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, K, Uematsu, C-axis oriented ZnO formed in a rotating magnetic field with various rotation speeds, J. Euro. Ceram. Soc., **29**(5), 955(2009)

10 S. Asai, K. Sassa, M. Tahashi, Crystal orientation of non-magnetic materials by imposition of a high magnetic field, Sci. Technol. Adv. Mat., **4**(5), 455(2003)

11 S. Q. Li, K. Sassa, S. Asai, Textured crystal growth of Si_3N_4 ceramics in high magnetic field, Mater. Lett., **59**(2), 153(2005)

12 S. Q. Li, K. Sassa, S. Asai, Fabrication of textured Si_3N_4 ceramics by slip casting in a high magnetic field, J. Am. Ceram. Soc., **87**(7), 1384(2004)

13 X. W. Zhu, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Nishimura, Y. Sakka, Texture development in Si_3N_4 ceramics by magnetic field alignment during slip casting, J. Ceram. Soc. Japan., **114**(1335), 979(2006)

14 X. W. Zhu, Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, S. Kikkawa, The c-axis texturing of seeded Si_3N_4 with β-Si_3N_4 whiskers by slip casting in a rotating magnetic field, Acta. Mater., **58**(1), 146(2010)

15 J. L. Yang, C. L. Dai, Y. Huang, Controllable forming technology in gel-casting, Mater. Sci. Forum., **475**(2), 1325(2005)

16 F. K. Lotgering, Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**(2), 113(1959)

17 Z. G. Yang, J. B. Yu, K. Deng, L. Lan, H. Wang, Z. M. Ren, Q. L. Wang, Y. M. Dai, H. Wang, Fabrication of textured Si_3N_4 ceramics with β-Si_3N_4 powders as raw material by gel-casting under strong magnetic field, Mater. Lett., **135**, 218(2014)

18 J. F. Yang, Z. Y. Deng, T. Ohji, Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb_2O_3 as sintering additive, J. Euro. Ceram. Soc., **23**(2), 371(2003)

19 XU Xin, HUANG Liping, CHEN Yuan, FU Xiren, Pressureless sintering of refractory grade β-Si_3N_4 powder and mechanical properties of the sintered materials, J. Inorg. Mater., **14**(3), 403(1999)
(徐 鑫, 黄莉萍, 陈 源, 符锡仁, 低纯度β-Si_3N_4粉末的无压烧结及其性能, 无机材料学报, **14**(3), 403(1999))

20 F. L. Riley, Silicon Nitride and Related Materials, J. Am. Ceram. Soc., **83**(2), 245(2000)

21 H. Yokota, M. Ibukiyama, Microstructure tailoring for high thermal conductivity of β-Si_3N_4 ceramics, J. Am. Ceram. Soc., **86**(1), 197 (2003)

